

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/031132 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 263/20**, 265/14, B01D 3/00
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010381
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
18. September 2003 (18.09.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 45 584.8 27. September 2002 (27.09.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **STRÖFER, Eckhard** [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). **SCHOLL, Stephan** [DE/DE]; Hedwig-Kohn-Weg 12, 38116 Braunschweig (DE). **SOHN, Martin** [DE/DE]; Neudorfstrasse 8a, 68229 Mannheim (DE). **WÖLFERT, Andreas** [DE/DE]; Kärlegartenstrasse 12, 74906 Bad Rappenau (DE). **PALLASCH, Häns-Jürgen** [DE/DE]; Neugasse 23 b, 67169 Kallstadt (DE). **BREDEHÖFT, Jan, Peter** [DE/DE]; Tannenstrasse 2, 67459 böhl-Iggelheim (DE).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht
  - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: REPROCESSING OF REACTION MATERIAL DISCHARGED FROM PHOSGENATION REACTORS

(54) Bezeichnung: AUFARBEITUNG VON REAKTIONSAUSTRÄGEN AUS PHOSGENIERREAKTOREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing isocyanates by reacting primary amines with phosgene in a reactor and a production plant for carrying out said method. The discharged reaction material is provided in the form of a suspension containing the isocyanate that is to be produced as a liquid and carbamyl chlorides as a solid substance, and said suspension is reprocessed in a layer-type evaporator.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen in einem Reaktor, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, vorliegt, und diese Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird, sowie eine Produktionsanlage zur Durchführung dieses Verfahrens.

# Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen in einem Reaktor, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride

10 als Feststoff enthält, vorliegt, und diese Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird, sowie eine Produktionsanlage zur Durchführung dieses Verfahrens.

Es sind bereits zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen bekannt.

15 Beispielsweise beschreibt US 3,140,305 ein Verfahren zur Herstellung von im wesentlichen reinem aromatischem Diisocyanat durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen und anschließender Destillation der Umsetzungsprodukte.

20 Es ist weiterhin bekannt, dass die Verwendung eines hohen Phosgenüberschusses gegenüber den eingesetzten Aminogruppen zu hohen Selektivitäten bezüglich des hergestellten Isocyanats führt und somit einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens haben kann. Mit zunehmendem Verhältnis von Phosgen

25 zu Aminogruppen steigt jedoch der Phosgen-Hold-Up der Anlage, wobei aufgrund der Giftigkeit von Phosgen ein möglichst geringer Phosgen-Hold-Up der Anlage angestrebt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung

30 von Isocyanaten bereitzustellen, welches es gestattet, die Umsetzung mit möglichst geringen Ausbeuteverlusten bei gleichzeitig möglichst niedrigem Phosgen-Hold-Up durchzuführen.

Die Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass der Reaktionsaustrag aus dem Phosgenierreaktor, welcher in Form einer Suspension vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, zur Aufarbeitung in einen Schichtverdampfer überführt wird. Die Lösung der Aufgabe war für den Fachmann überraschend, da bisher gegen den Einsatz von

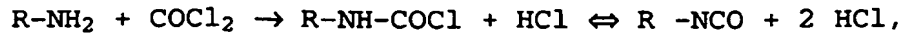
35 Feststoffen in Schichtverdampfer, insbesondere in Dünnschichtverdampfer, erhebliche Vorbehalte bestanden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen

45 in einem Reaktor, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, dadurch

gekennzeichnet, dass die Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird.

- Ferner ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von
- 5 Schichtverdampfern zur Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren, wobei die Reaktionsausträge in Form einer Suspension vorliegen, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält.
  - 10 Schließlich ist Gegenstand der Erfindung eine Produktionsanlage zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen, enthaltend einen Reaktor, in dem die Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen stattfindet und
  - 15 mindestens einen Schichtverdampfer, dem der Reaktionsaustrag des Reaktors, welcher in Form einer Suspension, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, vorliegt, zugeführt wird.
  - 20 Für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein beliebiges primäres Amin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Amine eingesetzt werden. Bevorzugt werden aromatische Amine, insbesondere solche der Diaminodiphenylmethanreihe oder deren höheren Homologen eingesetzt. Beispiele sind Methyldiphenylamin (MDA; einzelne Iso-
  - 25 mere, Isomerengemisch und/oder Oligomere davon), Toluyldiamin (TDA), n-Pentylamin, 6-Methyl-2-heptanamin, Cyclopentylamin, R,S-1-Phenylethylamin, 1-Methyl-3-phenylpropylamin, 2,6-Xylidin, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylamin, 2-(N,N-Diisopropylamino)ethylamin, C11-Neodiamin, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon und 4-Amino-
  - 30 methyl-1,8-octandiamin. Bevorzugt verwendet werden MDA und TDA. Das Verfahren kann auch für aliphatische Amine verwendet werden. Hier ist die Verwendung für 1,6-Diaminohexan und für Isophorondiamin bevorzugt.
  - 35 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich entsprechend zur Herstellung von beliebigen Isocyanaten. Besonders vorteilhaft kann das Verfahren zur Herstellung von Methylen(diphenyldiisocyanat) (MDI) und Toluyldiisocyanat (TDI) angewandt werden.
  - 40 Bei der Herstellung von Isocyanat durch Umsetzung von einem primären Amin mit Phosgen bildet sich gemäß nachstehendem Reaktionsschema in einem ersten schnellen Schritt intermediär Carbamylchloride, die sich in der Geschwindigkeit bestimmenden, langsamen Schritt in einer Gleichgewichtsreaktion zu Isocyanaten und HCl
  - 45 zersetzen:



wobei R ein organischer Rest ist.

Ferner kann der entstehende Chlorwasserstoff mit Aminen zu Amin-  
5 hydrochloriden ( $\text{R-NH}_3^+\text{Cl}^-$ ) reagieren.

Die Umsetzung von Phosgen mit Diamin erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren in einem Reaktor. Hierbei kann es sich um alle üblichen, aus dem Stand der Technik bekannten Reaktoren handeln,  
10 die zur Phosgenierung, bevorzugt zur kontinuierlichen Phosgenierung, geeignet sind und den üblichen Drücken standhalten. Geeignete Materialien sind z.B. Metalle, wie Stahl, Silber oder Kupfer, Glas, Keramik oder homogenen oder heterogenen Gemischen daraus. Bevorzugt werden Stahlreaktoren verwendet.

15 Es können im allgemeinen die aus dem Stand der Technik bekannten Reaktorbautypen verwendet werden. Bevorzugt verwendet werden Rohrreaktoren, Kolonnen und Rührkessel.

20 Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Vermischung der Reaktanten (Amin und Phosgen) in einer Mischeinrichtung, die sich durch eine hohe Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstromes auszeichnet. Bevorzugt werden als Mischeinrichtung eine Rotationsmischeinrichtung, eine Mischpumpe oder  
25 eine Mischdüse verwendet, die dem Reaktor vorangestellt ist. Besonders bevorzugt wird eine Mischdüse verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst kontinuierliche, halbkontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren. Bevorzugt  
30 sind kontinuierliche Verfahren.

Die Umsetzung von Amin mit Phosgen kann in der Flüssigphase oder in der Gasphase erfolgen. Bei den Umsetzungsbedingungen, wie beispielsweise Druck und Temperatur, handelt es sich im  
35 allgemeinen um die aus dem Stand der Technik bekannten Parameter.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in der Flüssigphase durchgeführt.

40 Bei einer Umsetzung von Amin mit Phosgen in der Flüssigphase kann dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein inertes Lösungsmittel beigesetzt werden. Dieses inerte Lösungsmittel ist üblicherweise ein organisches Lösungsmittel oder Gemische davon. Dabei sind Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Toluol, Hexan,  
45 Diethylisophthalat (DEIP), Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), Benzol und deren Gemische bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Chlorbenzol. Das inerte Lösungsmittel kann bevorzugt zu

Beginn der Umsetzung dem Amin zugesetzt werden. Das inerte Lösungsmittel wird üblicherweise in einer Menge von 5 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 500 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzten Amin, verwendet.

5

Das aus dem Reaktor austretende Umsetzungsgemisch (Reaktionsaustrag) liegt in Form einer Suspension vor. Diese Suspension enthält das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und noch nicht zersetzte Carbamylchloride als Feststoffe. Gegebenenfalls

10 enthält die aus dem Reaktor austretende Suspension weiterhin Aminhydrochloride und/oder Harnstoffe ( $R-NH-CO-NH-R$ ) als Feststoffe.

Üblicherweise liegen in der Suspension (Reaktionsaustrag)

15 Carbamylchloride in einer Menge von 0,01 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Menge der herzustellenden Isocyanats, vor. Dabei liegt im allgemeinen bei der Herstellung von MDI das Carbamylchlorid in einer Menge von 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der her-

20 zustellenden Isocyanats, vor. Bei der Herstellung von TDI liegt im allgemeinen das Carbamylchlorid in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der herzustellenden Isocyanats, vor.

25 Weiterhin liegen im allgemeinen in der Suspension (Reaktionsaustrag) Aminhydrochloride in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Menge der herzustellenden Isocyanats, vor.

30 Schließlich liegen im allgemeinen in der Suspension (Reaktionsaustrag) Harnstoffe in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der herzustellenden Isocyanats, vor.

35 Als Schichtverdampfer werden im Rahmen dieser Erfindung alle Vorrichtungen verstanden, bei denen die flüssige Phase des zu verdampfende Mediums als Schicht, bevorzugt als Film (dann entspricht der Schichtverdampfer einem Filmverdampfer) auf der Heizfläche aufgebracht wird, und an dieser rückvermischungsfrei

40 zum Zwecke der Verdampfung entlang transportiert wird. Die Schicht wird auf der einen Seite durch die Heizfläche und auf der anderen Seite durch die gasförmige Phase begrenzt. Der Fallfilmverdampfer und der Dünnschichtverdampfer sind Beispiele für Schichtverdampfer.

45

Üblicherweise weist die im Schichtverdampfer zu verdampfende Flüssigkeit bzw. Suspension eine Schichtdicke von 0,01 bis 10 mm, bevorzugt von 0,1 bis 6 mm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 mm auf.

5

In einer möglichen Ausführungsform können Dünnschichtverdampfer als Schichtverdampfer verwendet werden. Dünnschichtverdampfer sind im Stand der Technik bekannt und beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie beschrieben. Im allgemeinen dienen Dünnschicht-

10 verdampfer zur Verdampfung temperaturempfindlicher Substanzen von hochsiedenden Rückständen und für die Konzentration von temperaturlabilen Stoffen, wobei eine Flüssigkeit durch Abrieseln lassen, Einwirkung von Zentrifugalkraft, Wischern oder dergleichen zu dünnen Schichten auf beheizte Flächen aufgebracht wird.

15

Beispiele für geeignete Dünnschichtverdampfer sind beispielsweise Vorrichtungen, wobei der Flüssigkeitsfilm mechanisch erzeugt wird, beispielsweise sogenannte SAMBAY- und LUWA-Dünnschicht-

20 trithermverdampfer.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Schichtverdampfer verwendet, die keine bewegten Teile aufweisen. Beispiele hierfür sind Fallfilmverdampfer (auch als Fallstromverdampfer oder Fall-

25 schichtverdampfer bezeichnet) oder auch Wendelrohrverdampfer.

Bevorzugt werden im Rahmen dieser Erfindung Fallfilmverdampfer als Schichtverdampfer verwendet. Dabei kann die Wärmeübertragungsfläche in Form von Rohren oder Platten gestaltet sein.

30 Bevorzugt werden zylindrische Rohre eingesetzt.

Üblicherweise wird der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schichtverdampfer, bevorzugt der verwendete Fallfilmverdampfer, bei Drücken von 0,5 mbar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis

35 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, betrieben.

Sofern es sich bei dem herzustellenden Isocyanat um TDI handelt, wird der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schichtverdampfer, bevorzugt der verwendete Fallfilmverdampfer, bei

40 Drücken von 0,5 mbar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, insbesondere von 2 bis 17 bar, betrieben.

Sofern es sich bei dem herzustellenden Isocyanat um MDI handelt,

45 wird der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schichtverdampfer, bevorzugt der verwendete Fallfilmverdampfer, bei Drücken von 0,5 mbar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, be-

sonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, insbesondere von 1,5 bis 10 bar, betrieben.

Die Temperatur im Schichtverdampfer liegt üblicherweise zwischen 5 30°C und 300°C, bevorzugt zwischen 50°C und 200°C.

Die Verweilzeit der zu verdampfenden Flüssigkeit hängt von der eingestellten Temperatur ab. Üblicherweise beträgt die Verweilzeit im Schichtverdampfer von 5 Sekunden bis 20 Minuten, bevorzugt 10 zugt von 20 Sekunden bis 10 Minuten, besonders bevorzugt 40 Sekunden bis 400 Sekunden. Zur Erreichung der gewünschten Verweilzeit kann es sinnvoll sein, zwei oder mehr, bevorzugt zwei, Schichtverdampfer in Serie zu schalten. Die oben genannten Verweilzeiten beziehen sich dann auf die Summe der Verweilzeiten 15 in den in Serie geschalteten Schichtverdampfern.

Die Strömungsführung für die Suspensionsphase und die Flüssigphase kann im Gleich- und im Gegenstrom erfolgen. Bevorzugt werden im verwendeten Schichtverdampfer flüssige und gasförmige 20 Phase im Gegenstrom gefahren.

In einer möglichen Ausführungsform wird die Suspension (Reaktionsaustrag) in zwei, oder gegebenenfalls mehr als zwei, hintereinandergeschalteten Schichtverdampfern aufgearbeitet. In einer 25 bevorzugten Ausführungsform arbeiten die zwei hintereinandergeschalteten Schichtverdampfer auf verschiedenen Druckstufen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden zwei Schichtverdampfer eingesetzt, wobei der erste Schichtverdampfer bei 30 einem Druck von 0,5 bar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, arbeitet und der zweite Schichtverdampfer einen Druck aufweist, der 0,01 bar bis 1 bar, bevorzugt 0,02 bar bis 0,5 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,2 bar geringer ist, als der Druck des ersten Schicht- 35 verdampfers.

Sofern mehr als zwei Schichtverdampfer in Serie geschaltet werden, so arbeitet der erste Schichtverdampfer bei einem Druck von 0,5 bar bis 25 bar, bevorzugt von 0,5 bar bis 20 bar, 40 besonders bevorzugt von 1 bar bis 18 bar, arbeitet und jeder weitere Schichtverdampfer weist einen Druck auf, der um jeweils 0,01 bar bis 1 bar, bevorzugt 0,05 bar bis 0,2 bar geringer ist, als der Druck des vorhergehenden Schichtverdampfers.

Eine bevorzugte Bauart für den Einsatz von Schichtverdampfern in der Aufarbeitung Reaktionsausträge ist in Figur 1 dargestellt:

Figur 1 veranschaulicht zwei hintereinandergeschalteten Fallfilm-  
5 verdampfereinheiten I und II. In Figur 1 bedeutet:

- I erster Fallfilmverdampfer
- II zweiter Fallfilmverdampfer
- III Zufuhr Reaktorausstrag
- 10 IV Abfuhr Gasphase
- V Phasentrennbehälter
- VI Rohrbündel mit mantelseitiger Beheizung
- VII Entnahme Wertprodukt (flüssig)
- VIII Druckreduziereinrichtung
- 15 IX Flüssigkeitsverteiler
- X Flüssigkeitssammler

Fallfilmverdampfer I arbeitet bei einem Druck  $> 0,5$  bar, bevorzugt 1 bis 5 bar absolut; II bei einem Druck, der unter dem  
20 von I liegt, jedoch bevorzugt  $> 3$  mbar, ganz besonders bevorzugt  $> 50$  mbar ist.

Auf den Kopf von I wird der suspensionsartige Reaktionsaustrag gegeben. Gegebenenfalls wird der Reaktionsaustrag vor der Auf-  
25 gabe auf den Kopf von I noch einmal durch eine Druckreduziereinrichtung, bevorzugt ein Druckreduzierventil, geführt, und einem Phasentrennbehälter zugeführt, um den Druck auf den Betriebsdruck von I zu senken. Die aus dem Phasentrennbehälter entnommene Suspension gelangt dann nach Aufgabe auf den Kopf von  
30 I zunächst in einen Verteiler, wie z.B. einen Lochkastenverteiler und wird von dort auf Rohre eines Rohrbündels verteilt.

Die Rohre haben einen Außendurchmesser von 10 mm bis 200 mm, bevorzugt von 25 mm bis 80 mm. Die Länge der Rohre ist zwischen  
35 0,5 m bis 15 m, bevorzugt 3 m bis 9 m. Die Anzahl der Rohre pro Fallfilmverdampfer beträgt üblicherweise 10 bis 10000, bevorzugt 100 bis 1000 Rohre.

Die Rohre haben beispielsweise einen Außendurchmesser von 38 mm,  
40 eine Wandstärke von 2,3 mm und eine Länge von 6000 mm. Es sind beispielsweise etwa 560 Rohre vorhanden. Am unteren Ausgang der Rohre wird die Suspension gesammelt und einem weiteren Verteiler zugeführt. Wieder folgt ein Rohrbündel wie oben angegeben.



Am unteren Teil dieses Rohrbündels folgt eine Standhaltung über die die Suspension über ein Ventil in ein Entspannungsgefäß zwecks Druckanpassung an II gegeben wird. II ist analog I konstruiert.

5

Die vorrangig flüssige Suspensionsphase hat in jeder Einheit Verteiler - Rohrbündel eine Verweilzeit von etwa 10 sec. Daraus folgt eine Gesamtverweilzeit von ca.  $4 \times 10 \text{ sec} = 40 \text{ sec}$ . Durch Oberflächenstrukturierung kann die Verweilzeit von Feststoffen gegenüber der rein flüssigen Phase nochmals um etwa den Faktor drei erhöht werden. Damit ergibt sich eine maximale Verweilzeit in der Summe der Einheiten I und II von ca. 2 min.

15 Innerhalb von 40 sec Verweilzeit können Carbamylchloride bei einer Wandtemperatur von 150°C von anfänglich 0,1 bis 0,01 Gew.-% auf 1 ppm Gehalt, bezogen auf die Anfangsmenge an Carbamylchlorid abgebaut werden. Durch die Oberflächenstrukturierung ist sogar der Abbau von 10 bis 0,1 Gew.-% auf 1 ppm möglich.

20 Die flüssige Phase wird nun einer weiteren Aufarbeitung zugeführt, die je nach hergestelltem Isocyanat verschieden sein kann. I. a. wird nun im nächsten Schritt das inerte Lösungsmittel abgetrennt. Dies kann in einer Kolonne erfolgen oder wieder in einem Schichtverdampfer, bevorzugt einem Fallfilmverdampfer.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform wird dem einen oder den mehreren verwendeten Schichtverdampfern eine Destillationskolonne nachgeschaltet.

30 In den Schichtverdampfern findet die Hauptspaltung des Isocyanates unter gleichzeitiger Phosgenabtrennung statt. Durch die Verwendung des Schichtverdampfers wird erfindungsgemäß eine Spaltung mit geringem Phosgen-Hold-Up erreicht. Der Endumsatz vom Carbamylchlorid, der eine relativ lange Zeit benötigt, wird dann durch Aufgabe der bereits phosgenarmen Lösung auf eine Destillationskolonne erreicht, in der genügend Hold-Up und damit Verweilzeit ohne größeren zusätzlichen Phosgen-Hold-Up erzeugt wird. Am Sumpf der Destillationskolonne wird die Isocyanatlösung abgezogen, am Kopf der Destillationskolonne die bei der restlichen

40 Spaltung entstehende HCl und das restliche Phosgen.

Bei der Verwendung von mehreren Schichtverdampfern wird die Destillationskolonne üblicherweise dem im Verfahrensablauf zuletzt angeordneten Schichtverdampfer nachgeschaltet.

45

Die entnommenen Gasphasen, die hauptsächlich aus HCl und Phosgen, und zu einem geringeren Teil aus dem Lösungsmittel und in Spuren aus dem Isocyanat bestehen, werden einer weiteren Aufarbeitung zugeführt, wobei HCl und Phosgen getrennt werden. Evt. Spuren

5 Isocyanat und/oder Lösungsmittel verbleiben im Phosgen. Das Phosgen wird in den Reaktionsteil zurückgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer Produktionsanlage durchgeführt, die einen Reaktor, in dem die Umsetzung von

10 primären Aminen mit Phosgen stattfindet und mindestens einen Schichtverdampfer, dem der Reaktionsaustrag des Reaktors zugeführt wird, welcher in Form einer Suspension vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, umfasst.

15 Neben Reaktor und Schichtverdampfer umfasst die Produktionsanlage im allgemeinen weiterhin die aus dem Stand der Technik bekannten Reaktionsstufen, wie beispielsweise Vorlagebehälter, Mischvorrichtungen und Aufarbeitungsstufen.

20 Eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Produktionsanlage soll anhand eines allgemeinen Verfahrensschemas gemäß Figur 2 näher erläutert werden. In Figur 2 bedeutet:

- 25
- |       |   |
|-------|---|
| I     | Phosgenvorlage  |
| II    | Aminvorlage   |
| III   | Mischvorrichtung  |
| V     | Reaktor   |
| 30 VI | Schichtverdampfer                                       |
| VII   | Zweite Aufbereitungsvorrichtung                         |
| VIII  | Isocyanatvorlage  |
| IX    | Phosgenaufarbeitung                                     |
| X     | Lösungsmittelaufarbeitung                               |
| 35 1  | Zufuhr Phosgen  |
| 2     | Zufuhr Amin   |
| 3     | Zufuhr inertes Lösungsmittel                            |
| 4     | Abgetrennter Chlorwasserstoff und inertes Lösungsmittel |
| 5     | Rückgeführter Isocyanatstrom (optional)                 |
| 40 6  | Ausgetragener Chlorwasserstoff                          |
| 7     | Abgetrenntes Isocyanat                                  |
| 8, 11 | Abgetrenntes inertes Lösungsmittel                      |
| 9     | Aufgearbeitetes inertes Lösungsmittel                   |
| 10    | Aufgearbeitetes Phosgen                                 |

Das Amin aus der Aminvorlage II und Phosgen, aus der Phosgenvorlage I werden in einer geeigneten Mischvorrichtung III vermischt. In einer optionalen Ausführungsform wird zusätzlich das Gemisch aus Amin und Phosgen mit rückgeführten Isocyanat als

5 Lösungsmittel vermischt. Nach dem Vermischen wird das Gemisch in einen Reaktor V überführt. Ebenfalls sind Vorrichtungen verwendbar, die sowohl Misch- als auch Reaktionsvorrichtung darstellen, beispielsweise Rohrreaktoren mit angeflanschten Düsen.

10 Bei der Aufbereitungsvorrichtung VI handelt es sich um einen Schichtverdampfer in einer der vorstehend beschriebenen Ausführungsformen. Üblicherweise wird hier vom Isocyanatstrom Chlorwasserstoff und gegebenenfalls inertes Lösungsmittel und/oder geringe Anteile des Isocyanatstroms abgetrennt.

15

Bei der Aufbereitungsvorrichtung VII handelt es sich um eine übliche Destillationseinheit oder um einen weiteren Schichtverdampfer. In der zweiten Trennvorrichtung VII wird bevorzugt inertes Lösungsmittel abgetrennt und anschließend aufge-

20 arbeitet (X) und der Aminvorlage II wieder zugeführt.

Gegenstand der Erfindung ist neben dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Produktionsanlage weiterhin die Verwendung von Schichtverdampfern zur Aufarbeitung von Reaktions-

25 austrägen aus Phosgenierreaktoren, wobei die Reaktionsausträge in Form einer Suspension vorliegen, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält. Für die erfindungsgemäße Verwendung gelten entsprechend die vorstehend zum Verfahren und der Produktionsanlage dargelegten

30 bevorzugten Ausführungsformen.

Die Verwendung von Schichtverdampfern zur Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren führt zu folgenden Vorteilen:

35

- Der Phosgen-Hold-up der Gesamtanlage wird nachhaltig gesenkt, was ein wesentliches Sicherheitsmerkmal darstellt.
- Eine Produktionsanlage kann so konstruiert werden, dass die einzelnen schlanken Apparate individuell gekammert sind und
- 40 eine Einhausung der Gesamtanlage entfallen kann.
- Die Investkosten werden gesenkt, d.h. die Wirtschaftlichkeit erhöht.

Der Schichtverdampfer hat dabei folgende Aufgaben:

45

- Schonendes Verdampfen von Phosgen und HCl.

- Bereitstellen einer weitgehend rückvermischungsfreien Strömung mit Überlagerung von chemischen Reaktionen, besonders der Zersetzung des Carbamylchlorids in Wertprodukt Isocyanat und HCl.
- 5 • Einbringen von Verdampfungs- und Reaktionswärme.
- Weitgehendes Abreichern von Phosgen, HCl, suspendierten Feststoffen und gelösten Reaktanten (etwa 0,5 % bis 0,01 ppm).

Beispiel:

#### 10 Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren

- Ein Strom III aus der Vermischung von Phosgen mit einer Toluylen-diamin-Lösung in Monochlorbenzol mit einem Massenstrom von 0,111 kg/s wurde nach Abtrennung der bei der Vermischung entstehenden
- 15 Gasphase flüssig von oben in ein erstes Fallfilmverdampferrohr VI mit einem Innendurchmesser von 1,5 Zoll und einer Länge von 4 m geleitet. Der Strom hatte eine Temperatur von  $T = 70^{\circ}\text{C}$ . Er enthält 36 Massen-% Phosgen, 46 Massen-% MCB, 17 Massen-% Carbamylchlorid und 1 Massen-% HCl. Bei einem Druck von 4,5 bar abso-
- 20 lut (abs) wurde über den Mantel an das Fallfilmverdampferrohr eine thermische Leistung von ca. 8,5 Kilowatt (KW) übertragen. Dampf- und Flüssigphase werden im Gegenstrom geführt. Die Flüssigphase wurde in einem Sammler X gesammelt und einem zweiten Fallfilmverdampferrohr VI mit gleichen Abmessungen wie dem ersten
- 25 Fallfilmverdampferrohr von oben zugeführt. Auch hier wurde bei 4,5 bar (abs) eine thermische Leistung von ca. 8,5 KW übertragen. Dampf- und Flüssigphase werden im Gegenstrom geführt. Dabei wurde die Dampfphase des zweiten Fallfilmverdampferrohres nicht durch das erste Fallfilmverdampferrohr geleitet. Die flüssige Phase,
- 30 die aus dem zweiten Fallfilmverdampferrohr abgezogen wird, enthielt bei einer Temperatur von  $T = 140^{\circ}\text{C}$  8 Massen-% Phosgen, 66 Massen-% Monochlorbenzol, 12 Massen-% TDI und 13-Massen-% Carbamylchlorid und wurde anschließend durch ein Ventil VIII in den Behälter V auf 2,5 bar entspannt. Der flüssige Abzug aus Behälter
- 35 V wurde zur weiteren Aufarbeitung einem dritten Fallfilmverdampferrohr VI mit einer Länge von 6 m und einem Innendurchmesser von 1,5 Zoll zugeführt. Bei einem Druck von 2,5 bar (abs) wurde an das Fallfilmverdampferrohr eine thermische Leistung von ca. 3,9 KW übertragen. Dampf- und Flüssigphase wurden im Gegenstrom ge-
- 40 führt. Die unten abgezogene Flüssigphase wurde im Sammler X gesammelt und von oben einem vierten Fallfilmverdampferrohr VI mit 6 m Länge und einem Durchmesser von 1,5 Zoll zugeführt. Bei einem Druck von 2,5 bar (abs) wurde an das Fallfilmverdampferrohr eine thermische Leistung von ca. 3,9 KW übertragen. Dampf- und
- 45 Flüssigphase werden im Gegenstrom geführt. Dabei wird die Dampfphase des vierten Fallfilmverdampferrohres nicht durch das dritte Fallfilmverdampferrohr geleitet. Der flüssige Austrag aus dem

vierten Fallfilmverdampferrohr enthielt bei einer Temperatur von  $T = 160^{\circ}\text{C}$  noch 0,5 Massen-% Phosgen; 68 % Massen-MCB, 27 Massen-% TDI und 3 Massen-% Carbamylchlorid. Der flüssige Austrag wurde nach den üblichen Methoden zunächst der destillativen Phosgenentfernung in einer Destillationskolonne zugeführt und danach weiter destillativ bis zum reinen TDI aufbereitet. In der Destillationskolonne zur Phosgenentfernung zerfiel auch das restliche Carbamylchlorid zu TDI und  $\text{HCl}$ .

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung  
5 von primären Aminen mit Phosgen in einem Reaktor, wobei der Reaktionsaustrag in Form einer Suspension vorliegt, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension in einem Schichtverdampfer aufgearbeitet wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Schichtverdampfer um eine Vorrichtung handelt, die keine bewegten Teile aufweist.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Schichtverdampfer um einen Fallfilmverdampfer handelt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schichtverdampfer eine Destillationskolonne nachgeschaltet ist.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension in zwei oder mehreren hintereinandergeschalteten Schichtverdampfern, die auf verschiedenen Druckstufen arbeiten, aufgearbeitet wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schichtverdampfer bei einem Druck von 0,5 bar bis 25 bar arbeitet und der zweite Schichtverdampfer einen Druck aufweist, der 0,01 bar bis 1 bar geringer ist, als der Druck des ersten Schichtverdampfers.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in der Suspension das Carbamylchlorid in einer Menge von 0,01 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des herzustellenden Isocyanats, vorliegt.
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension als zusätzliche feste Bestandteile Aminhydrochloride und Harnstoffe enthält.

45

Fig.

9. Produktionsanlage zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen, enthaltend einen Reaktor, in dem die Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen stattfindet und

5 mindestens einen Schichtverdampfer, dem der Reaktionsaustrag des Reaktors, welcher in Form einer Suspension, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält, vorliegt, zugeführt wird.

10 10. Verwendung von Schichtverdampfern zur Aufarbeitung von Reaktionsausträgen aus Phosgenierreaktoren, wobei die Reaktionsausträge in Form einer Suspension vorliegen, die das herzustellende Isocyanat als Flüssigkeit und Carbamylchloride als Feststoff enthält.

15

20

25

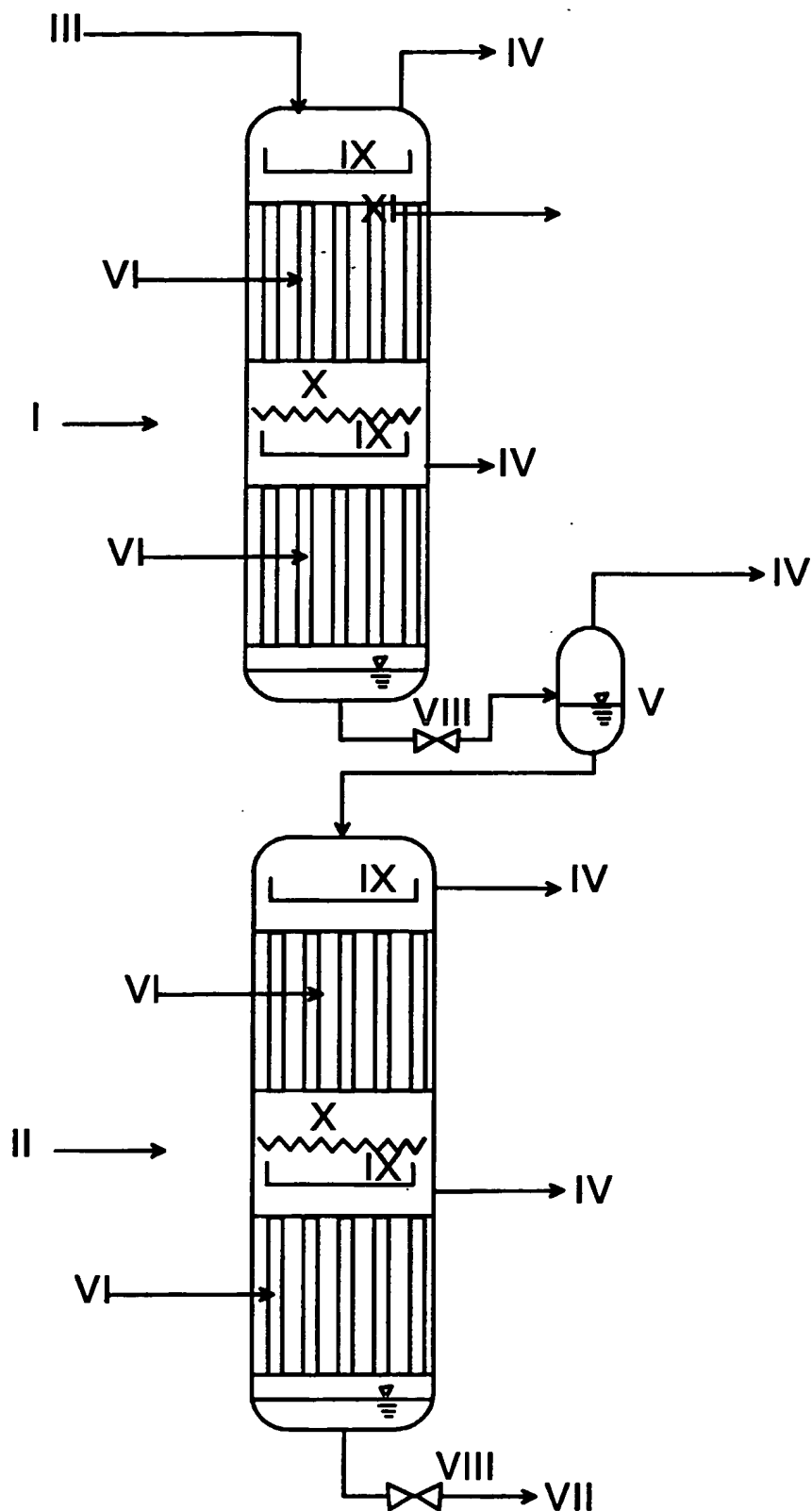
30

35

40

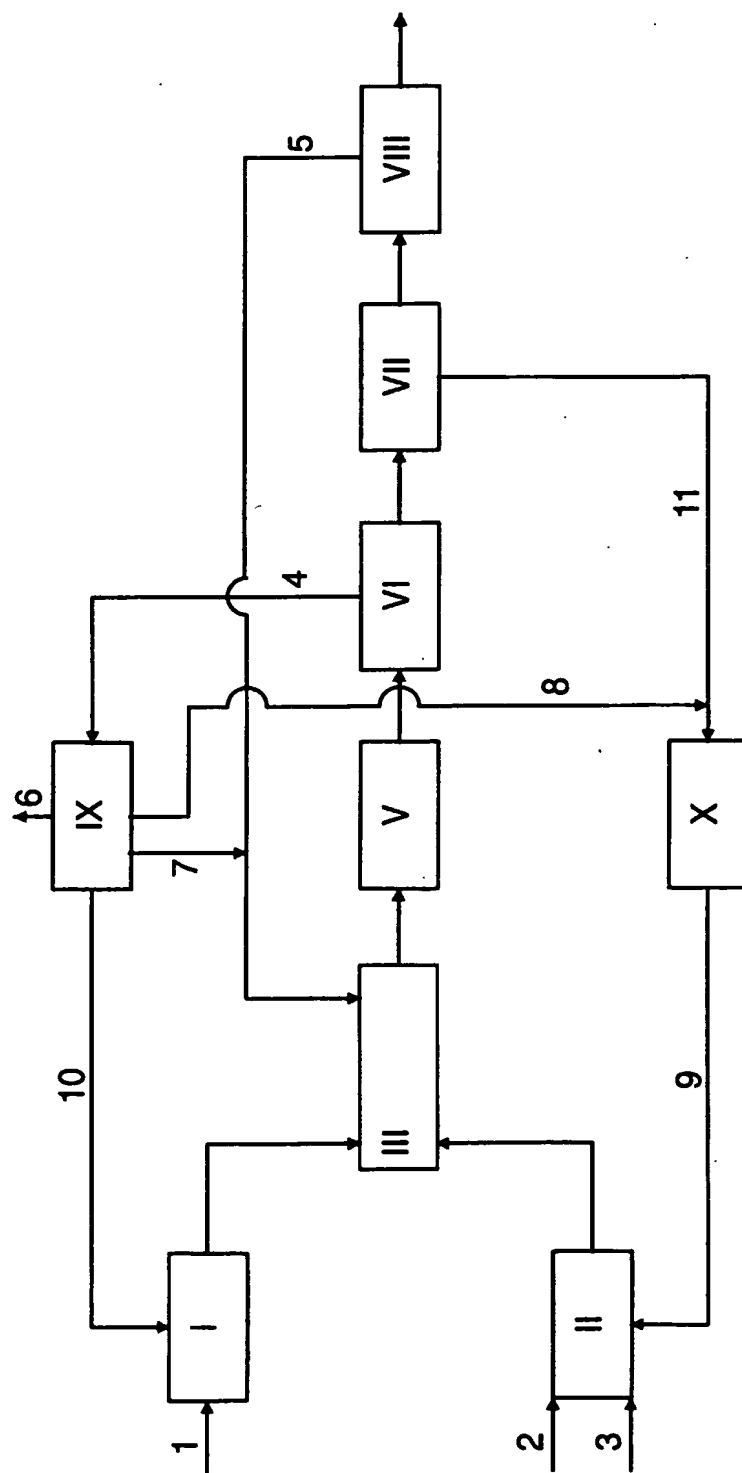
45

Figur 1





Figur 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/10381

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C07C263/20 C07C265/14 B01D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 892 634 A (HAJEK JAMES D ET AL) 1 July 1975 (1975-07-01) claims 1-6, column 3, Fig 1 ---	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1977-001516 XP002269597 & RO 61 695 A (PETRU PONI INST CHI), 15 September 1976 (1976-09-15) abstract ---	1-10
X	US 5 962 728 A (KEYVANI MAJID ET AL) 5 October 1999 (1999-10-05) claim 18, column 5 --- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2004

Date of mailing of the international search report

03/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bueno Torres, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10381

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 118 286 A (BURNS SIMON PIERCE ET AL) 3 October 1978 (1978-10-03) claims 1-4, columns 4-6 ----	1-10
X	FR 1 487 546 A (UPJOHN CO) 7 July 1967 (1967-07-07) the whole document ----	1-10
X	GB 1 083 910 A (ICI LTD) 20 September 1967 (1967-09-20) claims 1-13, page 1, lines 80-83, page 2 ----	1-10
X	US 3 471 543 A (SAYIGH ADNAN A R) 7 October 1969 (1969-10-07) columns 4-6, claims 1-15 -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/10381

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3892634	A	01-07-1975	DD 110859 A5 DE 2404170 A1 JP 1403886 C JP 49134660 A JP 52004548 B NL 7401500 A ,B, SU 564806 A3	12-01-1975 19-09-1974 09-10-1987 25-12-1974 04-02-1977 22-08-1974 05-07-1977
RO 61695	A	15-12-1976	RO 61695 A2	15-12-1976
US 5962728	A	05-10-1999	NONE	
US 4118286	A	03-10-1978	NONE	
FR 1487546	A	07-07-1967	BE 755243 A7 DE 1593638 A1 GB 1092019 A JP 54000906 B US 3471543 A	01-02-1971 13-08-1970 22-11-1967 18-01-1979 07-10-1969
GB 1083910	A	20-09-1967	FR 1495259 A NL 6613340 A	18-12-1967 29-03-1967
US 3471543	A	07-10-1969	BE 755243 A7 DE 1593638 A1 FR 1487546 A GB 1092019 A JP 54000906 B	01-02-1971 13-08-1970 07-07-1967 22-11-1967 18-01-1979

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/10381

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C263/20 C07C265/14 B01D3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 892 634 A (HAJEK JAMES D ET AL) 1. Juli 1975 (1975-07-01) claims 1-6, column 3, Fig 1 ---	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E14, AN 1977-001516 XP002269597 & RO 61 695 A (PETRU PONI INST CHI), 15. September 1976 (1976-09-15) Zusammenfassung ---	1-10
X	US 5 962 728 A (KEYVANI MAJID ET AL) 5. Oktober 1999 (1999-10-05) claim 18, column 5 --- -/--	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bueno Torres, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P/EP 03/10381

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GEBRAUCHTE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 118 286 A (BURNS SIMON PIERCE ET AL) 3. Oktober 1978 (1978-10-03) claims 1-4, columns 4-6 ----	1-10
X	FR 1 487 546 A (UPJOHN CO) 7. Juli 1967 (1967-07-07) das ganze Dokument ----	1-10
X	GB 1 083 910 A (ICI LTD) 20. September 1967 (1967-09-20) claims 1-13, page 1, lines 80-83, page 2 ----	1-10
X	US 3 471 543 A (SAYIGH ADNAN A R) 7. Oktober 1969 (1969-10-07) columns 4-6, claims 1-15 -----	1-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3892634	A	01-07-1975	DD 110859 A5	12-01-1975
			DE 2404170 A1	19-09-1974
			JP 1403886 C	09-10-1987
			JP 49134660 A	25-12-1974
			JP 52004548 B	04-02-1977
			NL 7401500 A ,B,	22-08-1974
			SU 564806 A3	05-07-1977
RO 61695	A	15-12-1976	RO 61695 A2	15-12-1976
US 5962728	A	05-10-1999	KEINE	
US 4118286	A	03-10-1978	KEINE	
FR 1487546	A	07-07-1967	BE 755243 A7	01-02-1971
			DE 1593638 A1	13-08-1970
			GB 1092019 A	22-11-1967
			JP 54000906 B	18-01-1979
			US 3471543 A	07-10-1969
GB 1083910	A	20-09-1967	FR 1495259 A	18-12-1967
			NL 6613340 A	29-03-1967
US 3471543	A	07-10-1969	BE 755243 A7	01-02-1971
			DE 1593638 A1	13-08-1970
			FR 1487546 A	07-07-1967
			GB 1092019 A	22-11-1967
			JP 54000906 B	18-01-1979